



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109686974 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 201811587110.7

(22) 申请日 2018.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109686974 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(73) 专利权人 安徽理工大学  
地址 232000 安徽省淮南市田家庵区

(72) 发明人 谢兴华 张良杰 周慧生 李增源  
汪泉 吴红波 杨恒 刘锋  
冯余庆 李雪交

(74) 专利代理机构 北京细软智谷知识产权代理  
有限责任公司 11471  
代理人 王金宝

(51) Int. Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 105990563 A, 2016.10.05

CN 104787805 A, 2015.07.22

KR 101598186 B1, 2016.02.26

CN 104466154 A, 2015.03.25

CN 102299332 A, 2011.12.28

CN 108649208 A, 2018.10.12

CN 104091941 A, 2014.10.08

P. Kalyani等. Studies on LiNi<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3-x</sub>CoxO<sub>2</sub> solid solutions as alternative cathode materials for lithium batteries. 《Materials Research Bulletin》. 2004, 第39卷 (第1期), 41-54.

审查员 杜婷

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法, 通过将选择的镍源、钴源和铝源按照适合质量制得第一混合物料, 之后置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应得到复合氧化物, 从中筛选含镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为8:1.5:0.5的复合氧化物, 加入锂源, 进一步置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应, 得到NCA电池材料; 本发明方法利用燃烧乃至爆燃反应, 使得加入的硝酸盐分解, 并在分解过程中, 与添加的金属粉融合, 最终制得锂、镍、钴、铝摩尔比例为10:8:1.5:0.5的NCA电池材料, 粒径为10-100nm, 适合作为锂电池正极材料。本发明所述燃烧乃至爆燃合成法, 高效节能, 工艺简单, 生产效率高, 可实现规模化生产。

1. 一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 分别取镍源、钴源和铝源,充分混合均匀,得到第一混合物料;所述镍源、钴源和铝源的质量比为0.744-0.800:0.150-0.163:0.050-0.063;所述镍源为硝酸镍和镍粉,所述钴源为硝酸钴和钴粉,所述铝源为硝酸铝和铝粉;

(2) 将所述第一混合物料置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应,即得复合氧化物;还向所述第一混合物料中添加燃速调节剂;所述燃速调节剂的添加质量占所述第一混合物料质量的3%-8%;所述燃速调节剂为黑素今、太安、苦味酸、奥克托今、硝酸盐中的一种或几种的混合物;

所述高温条件为500-1200℃,所述燃烧乃至爆燃反应的时间为2-4h;

(3) 筛选所得复合氧化物,选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源,充分混合均匀,得到第二混合物料;所述锂源为硝酸锂和/或锂粉;所述复合氧化物和锂源的质量比为0.636-0.660:0.340-0.364;

(4) 将所述第二混合物料置于650-1000℃高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应4-6h,即得所述NCA电池材料;所述NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝的摩尔比例为10:8:1.5:0.5;

步骤(2)和(4)中,进行所述燃烧乃至爆燃反应时,还加入助燃剂;所述助燃剂为木粉和/或碳粉。

## 一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,具体涉及一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法。

### 背景技术

[0002] 电池占到新能源汽车整车成本的近一半,可谓得动力电池,得新能源汽车天下。在电池的四大主材(正极材料、负极材料、电解液和隔膜)中,正极材料不但占到成本的40%,而且直接决定着电芯的能量密度。按正极材料技术路线,动力电池可主要分为磷酸铁锂、三元(NCA/NCM)和锰酸锂电池这三类。所谓三元材料主要以NCM和NCA为主,其中NCM材料可分为NCM111、NCM523、NCM622、NCM811等。目前国内主要采取NCM材料,以NCM523为主,2016年其在三元材料分型号产量中占比76%,NCM111和NCM622占比分别为13%和10%。

[0003] 随着镍元素含量的升高,三元正极材料的比容量逐渐升高,电芯的能量密度也会随之提高。在新能源汽车续航里程提高和钴价不断高涨的双重刺激之下,高镍体系的NCM811和NCA材料已经成为市场竞逐的热点。由于NCA材料的技术壁垒高,我国的产量较少,目前的主要供货商有住友金属、日本化学产业株式会社和户田化学。放眼国内电池企业,无论是一线的宁德时代、比亚迪、力神、国轩高科等厂家,还是专业做圆柱型电池的比克、沃尔玛、天鹏能源和鹏辉能源等厂家,目前都没有批量生产NCA电池。中国是全球最大的新能源汽车市场,中国已经连续两年实现NCA三元电池装车的零突破。在2016年实现零的突破之后,2017年286.5MWh的装车量是2016年87MWh的三倍多,再上一个新台阶。

[0004] NCA材料中以Al代替锰,实际是将镍钴锰酸锂通过离子掺杂和表面包覆进行改性,离子掺杂可以增强材料的稳定性,提高材料的循环性能。但是在制作过程中,由于Al为两性金属,不易沉淀,因此NCA材料制作工艺上存在门槛。因此,NCA电池正极材料已成为近几年的研究热点。

### 发明内容

[0005] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种高效节能、工艺简单的燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法。所述制备方法合成的NCA电池材料的粒径为10-100nm,镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为8:1.5:0.5。

[0006] 本发明所采用的技术方案为:

[0007] 一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 分别取镍源、钴源和铝源,充分混合均匀,得到第一混合物料;

[0009] (2) 将所述第一混合物料置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应,即得复合氧化物;

[0010] (3) 向所述复合氧化物中加入锂源,充分混合均匀,得到第二混合物料;

[0011] (4) 将所述第二混合物料置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应,即得所述NCA电池材料。

[0012] 步骤(1)中,所述镍源为硝酸镍和/或镍粉,所述钴源为硝酸钴和/或钴粉,所述铝源为硝酸铝和/或铝粉。

[0013] 步骤(1)中,所述镍源、钴源和铝源的质量比为0.744-0.800:0.150-0.163:0.050-0.063。

[0014] 步骤(2)中,还向所述第一混合物料中添加燃速调节剂。

[0015] 所述燃速调节剂的添加质量占所述第一混合物料质量的3%-8%。

[0016] 所述燃速调节剂为黑素今、太安、苦味酸、奥克托今、硝酸盐中的一种或几种的混合物。所述硝酸盐为金属硝酸盐,例如硝酸镁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸银中的一种或几种的混合物。

[0017] 步骤(2)中,所述高温条件为500-1200℃,所述燃烧乃至爆燃反应的时间为3-4h。

[0018] 步骤(3)中,所述锂源为硝酸锂和/或锂粉;所述复合氧化物和锂源的质量比为0.636-0.660:0.340-0.364。

[0019] 步骤(4)中,所述高温条件为650-1000℃,所述燃烧乃至爆燃反应的时间为4-6h。

[0020] 步骤(2)和(4)中,进行所述燃烧乃至爆燃反应时,还加入助燃剂;所述助燃剂为木粉和/或碳粉。

[0021] 本发明的有益效果为:

[0022] 本发明所述的燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,通过将选择的镍源、钴源和铝源按照适合质量制得第一混合物料,之后置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应得到复合氧化物,从中筛选含镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为8:1.5:0.5的复合氧化物,加入锂源,进一步置于高温条件下进行燃烧乃至爆燃反应,得到NCA电池材料;本发明方法利用燃烧乃至爆燃反应,使得加入的硝酸盐分解,并在分解过程中,与添加的金属粉融合,最终制备得到所需锂、镍、钴、铝元素比例的NCA电池材料,数据显示,所述NCA电池材料的粒径为10-100nm,含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5,适合作为锂电池正极材料。本发明所述燃烧乃至爆燃合成法,高效节能,工艺简单,生产效率高,可实现规模化生产。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0026] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.5组成的混合物)、铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.7组成的混合物)和燃速调节剂黑素金,并控制镍源、钴源、铝源、黑素金的质量比为0.748:0.157:0.065:0.030,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0027] (2) 按照质量比1:1称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第一混合物料的质量之比为3:1;

[0028] (3) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于700℃马弗炉内加热4h,加热结束后,冷却半小时,取出并过筛,得到粒径为10-50nm的复合氧化物;

[0029] (4) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:

1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.636:0.340,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0030] (5) 按照质量比1:2称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第二混合物料的质量之比为1:1;

[0031] (6) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于680°C马弗炉内加热5h,加热结束后,冷却半小时,取出并过筛,得到粒径为10-50nm的NCA电池材料。

[0032] 实施例2

[0033] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0034] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.5组成的混合物)、铝源(铝粉)和燃速调节剂奥克托今,并控制镍源、钴源、铝源、奥克托今的质量比为0.763:0.153:0.050:0.034,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述混合物料置于小坩埚中,备用;

[0035] (2) 按照质量比1:1.5称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中;所述助燃剂的质量与所述第一混合物料的质量之比为2:1;

[0036] (3) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于750°C马弗炉内加热4h,加热结束后,冷却半小时,取出并过筛,得到粒径为55-75nm的复合氧化物;

[0037] (4) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.647:0.353,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0038] (5) 按照质量比1:1.7称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第二混合物料的质量之比为2.3:1;

[0039] (6) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于730°C马弗炉内加热4.7h,加热结束后,冷却半小时,取出并过筛,得到粒径为10-50nm的NCA电池材料。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0042] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.7组成的混合物)、铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.6组成的混合物)和燃速调节剂苦味酸,并控制镍源、钴源、铝源、苦味酸的质量比为0.755:0.157:0.058:0.030,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0043] (2) 将小坩埚置于500°C马弗炉内加热3h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为75-100nm的复合氧化物;

[0044] (3) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.652:0.348,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0045] (4) 将小坩埚置于800°C马弗炉内加热4.3h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为75-100nm的NCA电池正极材料。

[0046] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0049] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1.6组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.8组成的混合物)和铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制镍源、钴源、铝源的质量比为0.782:0.156:0.062,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0050] (2) 按照质量比1:1.8称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述混合物料的质量之比为4:2.5;

[0051] (3) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于1200℃马弗炉内加热2h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为40-60nm的复合氧化物;

[0052] (4) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.658:0.342,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0053] (5) 按照质量比1:1.7称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第二混合物料的质量之比为3.4:1;

[0054] (6) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于850℃马弗炉内加热5.2h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为10-50nm的NCA电池材料。

[0055] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0058] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1.2组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.4组成的混合物)和铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制镍源、钴源、铝源的质量比为0.800:0.150:0.050,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述混合物料置于小坩埚中,备用;

[0059] (2) 称取300g碳粉作为助燃剂,并置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第一混合物料的质量之比为3:1;

[0060] (3) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于1000℃马弗炉内加热5h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为60-90nm的复合氧化物;

[0061] (4) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.645:0.355,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0062] (5) 按照质量比1:1.6称取木粉和碳粉作为助燃剂,混合后置于大坩埚中,所述助燃剂的质量与所述第二混合物料的质量之比为2.7:1;

[0063] (6) 将小坩埚置于大坩埚中,之后置于880℃马弗炉内加热4h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为10-50nm的NCA电池材料。

[0064] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0065] 实施例6

[0066] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0067] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.7组成的混合物)、铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.6组成的混合物)和燃速调节剂太安,并控制镍源、钴源、铝源、太安的质量比为0.755:0.157:0.058:0.030,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0068] (2) 将小坩埚置于500℃马弗炉内加热3h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为75-100nm的复合氧化物;

[0069] (3) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.660:0.364,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0070] (4) 将小坩埚置于650℃马弗炉内加热6h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为75-100nm的NCA电池正极材料。

[0071] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0072] 实施例7

[0073] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0074] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.7组成的混合物)、铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.6组成的混合物)和燃速调节剂硝酸镁,并控制镍源、钴源、铝源、硝酸镁的质量比为0.755:0.157:0.058:0.030,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0075] (2) 将小坩埚置于600℃马弗炉内加热3h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为85-100nm的复合氧化物;

[0076] (3) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.660:0.364,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0077] (4) 将小坩埚置于750℃马弗炉内加热5h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为85-100nm的NCA电池正极材料。

[0078] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0079] 实施例8

[0080] 本实施例提供一种燃烧乃至爆燃合成NCA电池材料的方法,包括如下步骤:

[0081] (1) 分别取镍源(硝酸镍和镍粉按照摩尔比1:1组成的混合物)、钴源(硝酸钴和钴粉按照摩尔比1:1.7组成的混合物)、铝源(硝酸铝和铝粉按照摩尔比1:1.6组成的混合物)和燃速调节剂硝酸银,并控制镍源、钴源、铝源、硝酸银的质量比为0.763:0.153:0.050:0.034,充分混合均匀,得到第一混合物料;将所述第一混合物料置于小坩埚中,备用;

[0082] (2) 将小坩埚置于600℃马弗炉内加热3h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为85-100nm的复合氧化物;

[0083] (3) 筛选所得复合氧化物,通过XRD方式选取镍、钴、铝三种元素的摩尔比接近8:

1.5:0.5的复合氧化物,之后向所述复合氧化物中加入锂源(硝酸锂和锂粉按照摩尔比1:1.3组成的混合物),并控制复合氧化物和锂源的质量比为0.660:0.364,充分混合均匀,得到第二混合物料,将所述第二混合物料置于小坩埚中,备用;

[0084] (4) 将小坩埚置于750℃马弗炉内加热5h,加热时间结束后,冷却半小时后,取出并过筛,得到粒径为85-100nm的NCA电池正极材料。

[0085] 经检测,NCA电池正极材料含锂、镍、钴、铝三种元素的摩尔比例为10:8:1.5:0.5。

[0086] 本发明不局限于上述最佳实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其形状或结构上作任何变化,凡是具有与本发明相同或相近似的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。